

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11) Publication number : 1020000252948 B1
 (44) Date of publication of specification : 21.01.2000

(21) Application number : 970040216

(71) Applicant : LG ELECTRONICS INC.

(22) Date of filing : 22.08.1997

(72) Inventor : HAN, YANG GYU
 LEE, HAE SEUNG
 LIM, SIL MUK
 PARK, CHEOL

(51) Int. Cl

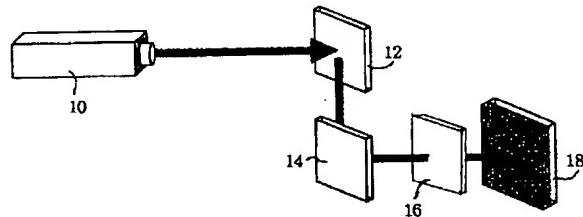
G11B 7/24

(54) THERMAL RELEASING LIQUID CRYSTALLINE POLYMER FOR INFORMATION RECODING MEDIUM AND METHOD FOR PRODUCING RECORDING THIN FILM THEREOF

(57) Abstract :

PURPOSE: A new liquid crystalline polymer and a producing method of a recording thin film are provided to store information optically.

CONSTITUTION: A homo polymer of an itaconate group, a fumarate group or a maleic ester group liquid crystalline monomers or a copolymer of a methylmethacrylate and a styrene monomers is offered as an optical information recording material. A recording thin film spreading azonbenzene liquid crystalline polymers is produced. The liquid crystalline polymers are arranged isotropically by heating the recording thin film over a melting temperature of the liquid crystalline polymer. The recording thin film is rapidly cooled under a glass transition temperature of the liquid crystalline polymer. Information is recorded on the recording thin film through an information recorder. The information recorder comprises a laser source(10), reflecting media(12,14) and recording thin films(16,18). The information is read by an information reader. The recorded information is erased by heating the recording thin film over the melting temperature. Information is recorded in the recording thin film again.



Copyright (c) 2001 Korean Industrial Property Office.

6/19/03
#6/attachments

Patent application No. 1997-40216

Abstract

The present invention relates to a method for preparing a thermotropic liquid crystalline high polymer used as an information record media and a method for preparing a recordable film using the same, and more particularly, to a method for preparing a novel side chain liquid crystalline high polymer in which an azobenzene group as a photodichroic dye element is combined with a repeat unit by two groups.

폴리카보네이트(polycarbonate) 또는 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol: 이하 PVA) 등의 매트릭스에 단순한 액정성을 보이는 저분자 액정(liquid crystal)을 혼합한 재료나, 저분자 액정 물질이 PVA에 캡슐화된 그룹이 측쇄에 결합된 측쇄형 액정고분자 또는 특정 파장의 광을 흡수하여 흡광도의 차이를 재료, 액정 그룹이 측쇄에 결합된 측쇄형 액정고분자 또는 특정 파장의 광을 흡수하여 흡광도의 차이를 나타내는 광변색성(photochromic)그룹과 광이성화반응(photoisomerization)을 일으키는 아주 그룹이 결합된 측쇄형 액정고분자 물질 등이 주로 사용되고 있다.

그러나, 상기한 공지의 기술에 의하면, 상기한 광기능성 유기염료나 저분자 액정물질들을 고분자 물질에 혼합할 경우에는, ① 고분자 물질 자체의 융융(melting) 온도(T_g)와 유리전이(glass transition) 온도(T_g)가 낮아지고, ② 광기능성 물질과 고분자 재료들은 상용성(compatibility)이 낮아, 광학적 성질 변화를 일으키기에 충분한 정도의 광기능성물질-사용된 매트릭스 재료의 무게에 대한 농도비로 30% 이상 이어아 함-을 고분자 매트릭스 재료에 균일하게 혼합시키는 것은 매우 어렵다. 그 외에도, ③ 기록된 정보를 소거하고 재기록하는 과정을 반복함에 따라 기록매체가 일부 분해되는 단점도 있다. 최근에, 이러한 문제점 등을 극복하기 위한 광기능성 물질로서 저분자 액정그룹 및 유기염료들이 결합된 고분자 물질 한 문제점들이 보고-(미국특허 제4,513,075호 및 Polymer News. 13. pp. 6-10(1987))-되고 있으나 상기의 문제점들은 여전히 해결되지 않고 있다.

이를 해결하기 위해, 최근 액정 물질의 독특한 특성과 고분자의 장점을 결합한 액정고분자 물질이 보고되고 있다.

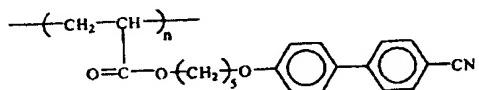
현재 표시소자로 사용되는 유기률질인 저분자 액정 재료들은 고체상과 액체상 사이의 온도에서 분자쇄의 축이 분자들의 쌍극자 모멘트(dipole moment)에 의해 자발적으로 배향된(oriented) 액정상(liquid crystalline phase)을 갖는다. 외부에서 인가된 전장(electric field)이나 자장(magnetic field) 또는 광 사용된 기질의 표면처리에 의하여 이를 물질의 분자쇄의 배향축을 변화시킬 수 있으며, 이를 물질은 광학적 이방성(optical anisotropy)을 나타내는 특징이 있다.

이러한 액정 물질의 독특한 특성과 고분자의 장점을 결합한 액정고분자는 저분자 액정물질에 비하여 우수한 기계적 성질을 가짐은 물론, 가공성이 우수하여 얇고 안정한 형태의 박막(thin film)으로도 제조가 가능하다. 그리고, 액정고분자의 유리전이온도(T_g) 이하에서 유리상태(glassy state)로 고화(固化)되므로, 액정상으로 배향된 분자구조를 고정(freeze-in)할 수 있는 장점도 보유하고 있다.

(증례기술 1)

이런 액정고분자를 광학적 가역적 정보저장물질로 한 응용 연구에는 1983년 소련의 브이. 피. 쉬바에프(V.P. Shibaev)그룹이 수행한 열기록(thermo-recording)방법을 들 수 있다.

이에 따르면, 하기의 구조식을 갖는 네마틱(nematic) 아크릴레이트계 측쇄형 액정고분자를 전기가 통하여 특별히 제작된 ITO 유리판 장치(electro-optical cell) 사이에 삽입한 다음, 전장을 인가시켜 고분자 사슬이 원전히 한쪽 방향으로 배향된(order parameter=1) 액정상의 박막을 미리 제조한다(전배향 단계).



여기에서 고출력의 레이저 광을 조사하면, 빛을 받은 부분은 국부적으로 액정고분자의 융융온도 이상으로 가열되어 배향된 분자 사슬이 등방향(isotropic) 상태(order parameter=0)로 상전이를 일으키면서 정보를 저장한다. 이와 같이 저장된 정보는 기록박막을 사용된 액정고분자의 유리전이온도(T_g) 이하로 냉각됨으로써 고정된다(정보기록 단계).

이와 같이, 기록된 정보를 저출력 레이저로 조사하면 등방상으로 배열된 액정고분자는 빛을 모두 분산시켜 검은색의 화상(image)으로 보이는 반면에, 액정상으로 배향된 지역은 빛을 모두 투과시킴으로써 투명하게 보인다. 이러한 콘트라스트비의 차이에 의해 기록된 정보가 판독된다(정보판독 단계).

기록된 정보는 기록박막을 다시 상기 액정고분자의 융융온도 이상으로 가열함으로써 소거할 수 있다(정보기록 단계). 그리고, 소거된 기록층에 다시 정보기록 단계를 반복 수행하면 가역적으로 정보를 재기록된다(정보재기록 단계)(Polym. Commun. 24. 346(1983)).

그러나, 상기한 열기록 방법은 정보 기록 단계에서 사용되는 레이저 광원의 세기가 약 100W/㎟로서 매우 높아서, 열확산에 의해 의도되지 않은 부분의 액정고분자가 등방상으로 배열되는 현상이 발생되고, 이로 인해 정보의 해상력이 저하되므로, 고해상도가 요구되는 고밀도, 고집적 정보의 저장은 기대하기 어려운 단점이 있다.

(증례기술 2)

한편, 아조벤젠, 스피로피란(spiropyran) 등과 같이 저출력의 광원에 민감한 유기염료 그룹이 고분자 측쇄에 결합된 액정고분자를 정보기록매체로 사용하여 광학적 성질변화에 의한 상전이를 일으키는 방식으로 보고되어 있다. 이런 연구의 한 예로서 독일의 엠. 아이흐(M. Eich) 및 제이. 에이치. 벤도르프(J. H. Wendorff) 등은 아조벤젠 그룹을 갖는 스멕틱(smectic) 상의 아크릴레이트계 측쇄형 액정고분자를 기록매체로 사용하는 프로그램 방식의 새로운 가역적 정보저장방법을 보고하였다(독일특허 제3,623,395호. 영국특허 GB2,193338호. 미국특허 제4,837,745호, 제4,896,292호, 제5,024,784호, 일본 공개특허공보 소62-191826호, 소62-283433호 및 소63-87626호).

이에 따르면, 아조벤젠 그룹이 포함된 측쇄형 액정고분자를 전술한 ITO 유리판장치(electro-optical cell)에 넣고 전장을 인가하여 균일한 액정상으로 배열한 다음(전배향 공정), 여기에 빔스플리터(bean splitter)에 의해 분리된 기준광원과 입사광원의 각도자가 θ 인 두 개의 레이저 편광을 교차시켜 조사하

면 이들 광원의 간섭패턴(interference pattern)에 의해 상격자(phase grating)와 같은 정보가 기록된다(Die Makromol. Chem., Vol. 186, No. 12, 2639(1985); Makromol. Chem., Rapid Commun. 10, 477-483 (1989)). 이때, 아조벤젠 그룹은 입체형태(configuration)가 상온에서 안정한 트랜스(trans)형태에서 시스(cis)형태로 전환되는 광이성화반응(photoisomerization)이 일어난다. 그 결과, 쿠일하게 배열되어 있던 액정고분자 축이 재배향(reorientation)되고, 이로 인해 야기되는 광학적 불균질(birefringence)의 차이에 의해 정보가 저장된다(정보저장 단계).

이렇게 저장된 정보는 액정상이 등방상으로 상전이 하는 운도 이상으로 가열함으로써 지워진다(정보소거 단계). 이어서 살기위한 정보기록 공정을 다시 반복함으로써 정보를 가역적으로 재기록할 수 있다.

이러한 출고 그램 방식은 이미 언급한 열기록 방식에 비하여 정보기록에 사용되는 광원의 출력 강도가 월씬 낮고(약 $2\sim10\text{mW/cm}^2$), 또한 열이 아닌 광원에 의해 정보가 기록되므로 해상력(resolution)이 우수한 고밀도의 정보를 디지털방식으로 저장할 수 있는 장점이 있다.

그러나, 훌로그램 방법 역시 정보를 기록하기 전에 액정고분자의 균일한 배향을 위해서 ITO 유리판장치(electro-optical cell)를 반드시 필요로 하는 근본적인 단점이 있다. 이러한 전배향 공정시에 강력한 전장이 요구되기 때문에 에너지 손실이 많고, 또한 가역적으로 정보를 여러 번 기록할 수록 기록매체에 도입된 광기능성 색소의 안정성에 영향을 미치게 된다.

(종래기술 3)

이러한 문제점을 극복하기 위한 새로운 가역적 광학적 정보기록방법이 본 발명자에 의해 발명되어 대한
민국 특허 제077801호(출원일자: 1991년 12월 27일)로 등록되었다.

이에 따르면, 광원에 민감한 아조벤판 그룹이 결합된 등방상의 측쇄형 액정 고분자가 도포된 정보기록층은 저출력의 자외선 편광을 조사함으로써, 전술한 아조벤판의 광이성화 반응을 유도하여 고해상력을 갖는 고밀도의 정보를 기록하고, 기록된 정보를 소거한 후 재기록할 수 있다.

상기 필름상에 미세파티이 수록된 포토마스크(photo-mask)를 올려놓고 광학필터와 편광판을 통과한 최대 흐름파장 365nm의 자외선 편광을 조사한 후, 상온으로 냉각시켜 애날로그 정보를 기록, 저장한다.

줄거리방식은, 첫째, 열기록방법과 흔프로그램 정보저장방법에서 정보기록시 반드시 선행되어야만 하여 전배향(pre-orientation) 공정이 필요 없고, 둘째, 액정상에서 등방상으로의 상전이에 비해 등방상에 종합체의 반복구조당 두 개씩의 아조벤판 그룹이 측면에 결합된 액정상으로의 상전이가 매우 빠르고, 중합체의 반복구조당 두 개씩의 아조벤판 그룹이 측면에 결합된 액정고분자가 사용되므로 액수식초에 달하는 비교적 빠른 정보기록 속도를 확보할 수 있으며, 셋째, 액정고분자가 사용되므로 액수식초에 달하는 비교적 빠른 정보기록 속도를 확보할 수 있어 열기록 방식에 비해 보다 높은 해상도를 얻을 수 있는 장점이 있다.

그러나, 최소 정보저장속도가 수십초로서 여전히 만족스럽지 못하며, 저장기간이 1개월 가량에 불과하여 전자안전성에도 문제가 있으므로, 해상도도 만족스럽지 못한 문제점이 있다.

(종래기술 4)

(한국어판) A. L. Natansohn(에이.엘.나탄손)은 상기한 대한민국 특히 제077801호의 출원과 거의 비슷한 특허권을 보유하고 있다. 그는 아크릴레이트계 고분자를 이용한 가역적 정보저장방법을 보고하였다(미국특허 제5,173,381호; 출원일자: 1991년 8월 15일).

이에 따르면, 5mW의 세기를 갖는 아르곤 레이저(argon laser) 편광을 등방상의 고분자 박막에 1초 내지 2초 동안 조사하여 선폭이 1μm에 달하는 해상력이 우수한 정보를 저장할 수 있다. 한편, 저장된 정보는 사용된 고분자의 용융온도 이상으로 가열함으로써 소거된다. 이런 원리는 상기 대한민국특허 제077801호에 개시된 방법과 거의 비슷하나, 다만, 정보 기록 매체로서 빛에 민감한 아조벤젠 그룹이 중합체의 반복단위 구조당 한 개씩 포함된 아크릴레이트계 호모(homopolymer) 또는 공중합체(copolymer)가 채용된 점이 살이하다.

이러한 정보기록방법에 의하면, ① 고분자액정을 액정상으로 배열하는 전배향공정이 불필요하고, ② 액정상에 달하는 최소 정보기록 속도를 확보할 수 있다.

그러나, 상기한 대한민국특허 제077801호에서와 마찬가지로, 정보저장 속도가 여전히 만족스럽지 못하며, 저작권침해에 있어서도 문제점이 있다.

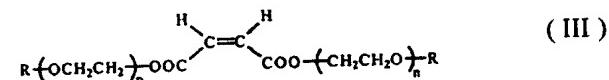
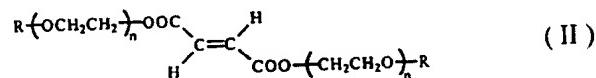
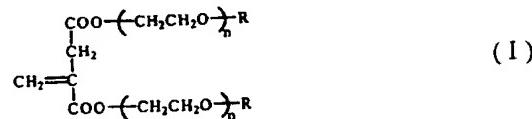
방열이 이를 고지하는 기술적 관제

이러한 증거기술의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 제1기술적 과제는 가역적, 광학적 정보저장을 위한 신호의 액정기반 저장장을 제공하는 것이다.

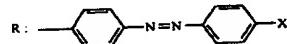
한 신규의 학제교류사람들을 위한 세미나는 것이다. 또, 본 발명의 제2기기술적 과제는 가역적, 광학적 정보기록을 위한 신규의 정보기록장치를 제공하는 것이다.

본 항목의 제3기술적 과제는 상기의 정보저장장치를 이용하여 가역적, 광학적 정보를 저장하는 방법을 다룬다.

부록 3. 구체적 잡음



이 때, R은



이면 X는 H, OCH₃, CN 또는 알킬 그룹이며, n은 1, 2 또는 3이다.

본 발명의 제3기술적 과제를 달성하기 위해서는, 아조벤젠그룹이 2개씩 측쇄에 결합된 액정단량체의 중 핵은 이를 어지간 액정고분자가 도포된 기록박막을 제조하는 단계와,

상기 기록박막은 상기 액정고분자의 용융온도 이상으로 가열하여 상기 액정고분자를 물방울로 배열시
킬 때 상기 액정고분자의 용리적이온도(I_a) 이하로 굽는시키는 단계와,

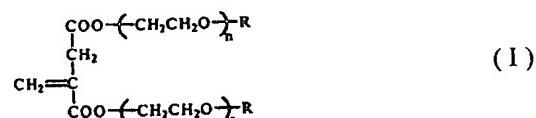
본 발령에 개시된 신규의 정보기록장치를 통하여 상기 기록박막상에 소정의 정보를 기록하는 단계와,

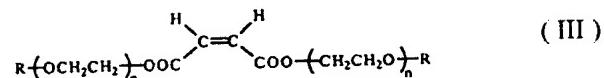
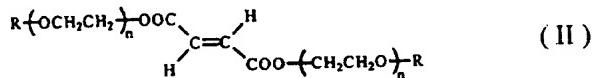
본 발명에 개시된 정보판독장치를 이용하여 상기 기록박막상에 기록된 정보를 판독하는 단계와,
상기 정보가 기록된 기록박막을 상기 액정고분자의 용융온도(T_g) 이상으로 가열함으로써 상기 기록된 정
보를 소거하는 단계와

그러나 그들은 나중에 애정교부장을 직에 대해 보다 살세히 설명한다.

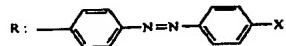
이하에서는, 본 발명에 따른 신규의 액정고분자들을에 대해 보다 자세히 설명한다.

본 발명자들은 종래의 대한민국특허 제077801호에 개시된 폴리말론산에스테르 외에 가역적, 광학적 정보 기록을 위한 액정고분자 물질을 추가로 합성하였다. 이들은 각각 하기의 구조식(I, II, III)을 갖는 액정 단량체들 즉, 이타코네이트(itaconate)계(I), 퓨말레이트(fumarate)계(II), 또는 말론산에스테르(maleic ester)계(III) 단량체로부터 유도된 호모중합체 또는 이를 액정단량체와 메틸메티아크릴레이트(methylmethacrylate) 및 스티렌(styrene) 단량체로부터 유도된 공중합체들이다.





이 때, R은



이며, X는 H, OCH₃, CN 또는 알킬 그룹이며, n은 1, 2 또는 3이다.

상기한 신규의 액정단량체로부터 얻어진 액정고문자가 도포된 기록박막은 수백나노초에 달하는 정보기록 속도를 확보할 수 있으며, 이는 종래 대한민국특허 제77801호에 개시된 최소 정보기록 속도인 수십초 또 속도를 확보할 수 있으며, 이는 종래 대한민국특허 제77801호에 개시된 최소 정보기록 속도인 1~2초 보다도 훨씬 빠른 것이다.

또한, 본 발명에 따른 단량체를 이용하여 정보를 기록하는 경우에는 2㎛ 이하에 달하는 높은 해상도를 얻을 수 있다. 이는 상기 신규한 액정고분자들이 등방적으로 배열된 후, 이어지는 가열 및 급냉공정에서 안정한 상태를 유지하기 때문이다.

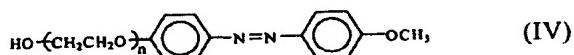
좀 더 상세히 설명하면, 기록박막의 등방상 박막제조공정은 사용된 재료의 화학적 구조에 따라 제조조건이 달라지며, 특히 정보기록 속도를 본 연구의 특징인 수백나노초 이하로 유지시키기 위해서는 박막제조 후의 가열조건(가열온도 및 가열시간)과 급냉조건(급냉온도 및 급냉시간)이 매우 중요하다. 즉, 기록된 정보의 해상력(S/N 비)이 2μ 이하까지 우수하기 위해서는 상기 가열 및 급냉공정이 완료된 후에 기록박막이 완전한 등방상을 유지하는 것이 필수적이다. 만약, 기록박막으로 사용된 액정고분자 사슬들이 가열 및 급냉공정 중에 일부분이라도 배향이 된다면, 이는 정보판독시에 노이즈로 작용하여 신호/잡음비를 감소시키므로 해상력이 저하되는 원인이 된다. 그런데, 상기한 신규의 기록물질들은 등방상 박막제조를 위한 가열조건 및 급냉조건에 안정하므로 정보판독시에 보다 우수한 해상도를 확보할 수 있게 되는 것이다.

이하에서는 광범위에 따른 신규한 액정다량체의 제조방법을 설명한다.

이타코네이트(itaconate)계 액정단량체의 합성-

먼저, 본발영에 따른 신규한 이타코네이트(itaconate)계 액정단량체(I)는 아래의 방법으로 합성하였다.

먼저, 상온에서 3-구 동근 플라스크에 $n=2$ 인 하기 구조식(IV)의 메소겐알콜 5.8g(0.0183mol), 이타콘산(itaconic acid) 1.26g(0.00968mol), 트리페닐포스핀(triphenylphosphine) 7.213g(0.0275mol)과 THF 15mL을 넣고 질소분위기하에서 교반하였다. 테트라 하이드로퓨란(tetra hydrofuran; 이하, THF로 약칭함) 125mL를 넣고 질소분위기하에서 교반하였다. 상기 혼합용액에 디에틸 아조디카복실레이트(diethyl azocarboxy-late) 12.473mL(0.0275mol)와 THF 15mL를 섞은 용액을 2시간에 걸쳐서 적하칼대기를 통하여 가한 후, 20시간 동안 교반하면서 반응시켰다.



이어서, 회전식증발기로 상기 혼합용액으로부터 THF를 제거시키고, 그 결과물을 디클로로메탄(dichloromethane) 400ml에 다시 녹인 후, 5% 중탄산나트륨(sodium bicarbonate) 용액으로 남아 있는 이타콘산(itaconic acid)을 중화시키고, 증류수(200ml x 4회)로 세척한 다음 회전식증발기로 디클로로메탄(dichloromethane)을 증류시켰다.

얼어진 이타코네이트(itaconate)계 액정단량체(I)의 수율은 60%(3.4g)였고, 녹는 점은 114°C이였으며, 액정구조는 비교적 안정한 스멕틱 구조였다.

-이타코네이트(itaconate)계 액정단량체(I)로부터 액정고분자의 합성-

상기와 같이 얼어진 이타코네이트(itaconate)계 액정단량체와 메타아크릴레이트(MMA)와의 공중합 반응은 다음과 같다.

먼저, 이타코네이트(itaconate) 단량체 2.8g(0.004mol), 메타아크릴레이트(MMA) 0.18ml(0.0016mol), 아조이소부틸로니트릴(Azo Iso Butyo Nitrile; 이하, AIBN라 약칭함) 0.016g(0.0001mol), 디메틸 포름아미드(Dimethyl Formamide; 이하, DMF라 약칭함) 20ml를 앰플에 넣고 동결-감압(freeze-thawing) 방법으로 용액내에 존재하는 산소 즉, 액화질소에 넣어 얼린 후, 진공펌프로 감압하여 가스를 뺏아내는 방법으로 용액내에 존재하는 산소를 제거하고 앰플을 밀봉하였다. 이 용액을 70°C 오븐 속에서 12시간 동안에 걸쳐 라디칼 중합반응을 진행시켰다. 이어서, 중합 후 얼어진 진한 주황색의 용액을 500ml의 메탄올에 침전시킨 후 여과, 건조시켜 행시켰다. 이어서, 중합 후 얼어진 진한 주황색의 용액을 500ml의 메탄올에 침전시킨 후 여과, 건조시켜 신규한 이타코네이트-MMA(itaconate-MMA)계 측쇄형 액정공중합체를 얻었다.

중합전환률은 47%이었고, 클로로포름 용매를 사용하여 25°C에서 측정한 고유점도(n_{D^25})는 0.1로서, 비교적 낮은 분자량의 중합체(공중합체 조성비: itaconate/MMA=7/3)가 얻어졌다. 합성된 공중합체의 액정구조는 역시 스멕틱 구조이었으며, 유리전이온도(T_g) 및 용융온도(T_m)는 각각 66°C, 100°C임이 시차 주사 열분석기(Differential Scanning Calorimetry; 이하, DSC열분석기라 함)에 의해 확인되었다.

-퓨말레이트(fumarate)계 액정단량체(II)의 합성-

신규한 퓨말레이트(fumarate)계 액정단량체(II) 역시 상기한 이타코네이트(itaconate)계 액정단량체(I)와 동일한 방법으로 제조하였다. 이때, 칼럼클로마토그래피의 용매로는 에틸아세테이트/클로로포름을 각각 1/3의 비로 사용하여 분리하였다.

순수한 퓨말레이트(fumarate)계 액정단량체의 수율 및 녹는점은 n이 1인 경우에 각각 45%, 197°C이였으며, n이 2인 경우에는 각각 50%, 140°C이었고, n이 3인 경우에는 각각 50%, 145°C이었다.

상기에 언급된 바와 같이, 이러한 신규의 액정단량체들은 광민감성 아조벤젠 그룹이 액정단량체당 2개씩 측쇄에 결합되어 있어 고속으로 정보를 기록할 수 있으며, 기록박막의 제조공정시의 가열 및 급냉 조건 하에서 안정한 등방상을 유지하므로 높은 해상도를 확보할 수 있다.

또한 본 발명은 본 발명에 따른 열방성 액정고분자를 유기용매에 녹여 박막을 제조하고 상기 제조된 박막을 사용된 고분자 고유의 용융온도 이상으로 가열하고 상기 가열한 박막을 고분자의 유리전이온도(T_g) 이하로 냉각시켜 박막 고분자의 등방상태를 고정시키는 기록박막의 제조방법을 제공한다.

한편, 상술한 바와 같이, 본 발명에서 고속의 정보기록속도를 확보할 수 있었던 또 다른 이유는 신규의 정보기록장치를 채용하기 때문이기도 하다. 따라서, 이하에서는 본 발명에 따른 정보기록방식 및 본발명의 일 실시예에 따른 정보기록 장치에 대해 상세히 설명한다.

-아날로그 방식의 정보저장-

본 발명에 따른 정보저장의 원리는 사용된 액정 고분자들을 고유의 용융온도 이상으로 가열한 후 상온으로 급냉시켜 액정고분자를 등방상 상태로 배열시킨 후, 포토마스트를 통과한 자외선 편광을 조사하여 및로 노출된 부분이 아조벤젠의 광이성화반응에 의해 등방상 상태에서 일정하게 배향되는 현상을 이용한 것이다. 즉, 정보기록시 조사된 자외선 편광에 의해 액정고분자에 포함되어 있는 아조그룹이 안정한 트란스(trans) 입체형태에 시스(cis)형태로 전이하는 광이성화 반응이 일어나면서 조사된 편광방향에 대하여 전배향(pre-orientation) 공정이 불필요하다. 따라서, 전배향시 가해지는 고전압에 의한 에너지 손실, 또는 광학적 성질변화를 유도하는 아조벤젠 그룹 등의 유기재료의 분해 가능성에 있어 고해상도의 정보를 기록할 수 있다. 둘째, 자외선 편광에 의해 유도된 정보 저장부분과 자외선 편광에 노출되지 않은 등방상 부분 사이에서 발생하는 콘트라스트비의 차이가 매우 크므로 정보의 해상력을 나타내는 신호/잡음(S/N)의 비가 매우 높다. 셋째, 기존의 열기록 방법에서 정보기록시에 발생되는 열확산에 의한 콘트라스트비의 저하(Macromolecules, 24, 42(1990))도 없기 때문에 이로 인한 해상력의 저하를 막을 수 있는 장점이 있다.

이와 같은 현상은 자외선이나 레이저 광에 의해 액정고분자가 액정상에서 등방상으로 상전이를 일으키는 기준의 방법과는 정반대의 원리를 응용한 기술로서 다음과 같은 여러 가지 장점이 있다. 첫째, 종래기술인 열기록방법과 흐로그램 정보저장방법에서 정보기록시 반드시 선행되어야만 하는 액정고분자의 군일한 전배향(pre-orientation) 공정이 불필요하다. 따라서, 전배향시 가해지는 고전압에 의한 에너지 손실, 또는 광학적 성질변화를 유도하는 아조벤젠 그룹 등의 유기재료의 분해 가능성에 있어 고해상도의 정보를 기록할 수 있다. 둘째, 자외선 편광에 의해 유도된 정보 저장부분과 자외선 편광에 노출되지 않은 등방상 부분 사이에서 발생하는 콘트라스트비의 차이가 매우 크므로 정보의 해상력을 나타내는 신호/잡음(S/N)의 비가 매우 높다. 셋째, 기존의 열기록 방법에서 정보기록시에 발생되는 열확산에 의한 콘트라스트비의 저하(Macromolecules, 24, 42(1990))도 없기 때문에 이로 인한 해상력의 저하를 막을 수 있는 장점이 있다.

이러한 정보저장방법은 종래의 대한민국특허 제077801호 및 미국특허 제 5,173,381호에 개시된 방법과 동일한 것이다. 본 발명에서는 보다 고속으로 정보를 저장하고, 저장된 정보가 보다 우수한 해상도와 저장안정성을 갖도록 하기 위하여 신규한 정보저장장치를 채용한다.

도 1은 본 발명에 따른 신규의 정보기록장치를 도시하는 것으로서, 참조번호 10은 네오디뮴-야그(Nd-YAG) 펄스레이저를 나타내며, 참조번호 12 및 14는 각각 소정의 반사도를 갖는 반사매질을 나타내며, 참조번호 16 및 18은 각각 포토마스크(photo-mask) 및 액정고분자가 도포된 기록박막을 도시한다.

상기한 기록박막(18)에 선폭(line width) 2~50μm의 미세패턴이 기록된 포트마스크(16)를 올려놓고, 도 1의 장치도에 보여진 Nd YAG 펄스레이저(10)를 반사매질(12, 14)에 반사시켜 원하는 강도의 자외선 편광을 선택하여 기록박막(18)에 조사한다. 이때, 반사매질은 기록박막(18)에 원하는 강도의 자외선이 조사될 수 있도록 하기 위하여, 특정한 반사도를 갖는 하나 또는 둘 이상의 반사판이 채용될 수 있다. 이를 수 있도록 하기 위하여, 특정한 반사도를 갖는 하나 또는 둘 이상의 반사판이 채용될 수 있다. 이 때, 자외선의 강도 및 조사시간은 정보기록 매체로 사용된 고분자의 두께 및 구조에 의존한다. 이어서,

기록방법(18)을 사용된 액정고분자의 유리전이온도(T_g) 이하로 냉각시켜 정보를 저장한다.

이러한 신규의 정보기록장치를 채용함으로써, 후술하는 실험에 1 및 2에서 보여지듯이 종래기술에서는 도달할 수 없었던 수백 나노초에 달하는 기록속도를 얻을 수 있으며, 높은 해상도와 우수한 저장안정성을 확보할 수 있다.

을 볼 수 있다. 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 정보기록장치를 도시하는 것으로서, UV광원으로 크세논(Xe) 아크 램프를 사용하여 아날로그 방식으로 정보를 저장한다. 이때, 참조번호 20은 UV 인핸스트 크세논 램프(enhanced Xe lamp)이며, 22a 및 22b는 각각 제1, 제2 UV편광판을 나타내고, 참조번호 24와 26은 각각 UV필터와 고분자 액정이 도포된 기록박막을 나타낸다. 이때, 상기 제1편광판(22a)과 제2편광판(22b)은 편광축이 서로 수직하도록 배치되며, UV광원으로서 상기 크세논(Xe) 램프 대신에 수은(Hg) 램프 등을 사용하여도 무방하다.

후술하는 바와 같이, 이러한 정보기록장치에 의해서도 고속으로 정보를 저장할 수 있으며, 얻어진 정보는 정작 암호화 또한 매우 높다.

- 저자됨 정보의 파동 -

-서장은 정보의 양을 기록된 정보는 저장된 정보를 파괴하지 않는 저출력의 광학 편광현미경(optical polarizing microscope)에 의해 판독된다. 정보판독 공정은 자외선에 노출되어 광이성화 반응이 일어남으로써 복굴 IR투과도와 자외선에 노출되지 않은 부분의 IR투과도 차이를 이용하여 행해진다. 이 절이 유도된 부분의 IR투과도와 자외선에 노출되지 않은 부분의 IR투과도 차이를 이용하여 행해진다. 이 절이 유도된 부분의 IR투과도와 자외선에 노출되지 않은 부분의 IR투과도 차이를 이용하여 행해진다. 이 절이 유도된 부분의 IR투과도와 자외선에 노출되지 않은 부분의 IR투과도 차이를 이용하여 행해진다. 따라서, 정보 기록시에 입사된 자외선 편광축이 광학 편광현미경의 고차원 편광방향(crossed polarization direction)에 대하여 45° 일 때 최대의 콘트라스트를 갖는 우수한 해상력의 정보가 얻어진다. 따라서, 정보기록시에 입사되는 자외선 편광의 각도를 변화시킴으로써 서로 다른 정보를 동일한 기록층에 여러 번 층첩하여 저장할 수도 있다.

-[디지털 방식의 정보 저장]-

자외선 편광에 노출된 고분자 사슬의 광축은 조사된 자외선 편광 방향에 대하여 수직 방향으로 배열되어 복굴절(birefringence)이 유발되는 반면에, 자외선 편광에 노출되지 않은 등방상 부분에서는 복굴절이 유도되지 않는다. 따라서, 복굴절이 유도된 정보저장부분의 정보신호를 최대값 1로 할 때 자외선 편광에 노출되지 않은 등방상 부분의 정보신호 값은 "0"이 된다. 결국 이들 값의 차이로부터 디지털 정보를 저장한다.

도 3은 디지털 방식의 정보저장을 위한 신규의 정보기록장치를 도시한다. 이때, 포토마스크를 제외한 것 이외에는 아날로그 방식의 정보저장장치와 동일하므로, 도 1과 동일한 참조번호는 동일한 장치를 나타내는 것으로 한다. 도 3에 도시된 정보기록장치를 이용하여 정보를 기록하는 경우에도 아날로그방식에 의한 정보기록공정과 마찬가지로 수백 나노초에 달하는 우수한 정보기록 속도와 높은 해상도 및 우수한 장악정성을 확보할 수 있다.

-11-

도 4에 도시된 신규의 디지털정보 판독장치를 이용하여 저장된 정보를 읽을 수 있다. 이때, 참조번호 100 및 102는 각각 IR 레이저 드라이브와 IR 레이저를 나타내며, 참조번호 110a, 110b, 110c는 각각 제1, 제2 및 제3굴절렌즈를 나타내며, 120a와 120b는 각각 제1, 제2 IR 편광판을 나타낸다. 또, 참조번호 130은 액정고분자가 도포된 기록박막을 나타내며, 140, 150, 160은 각각 포토다이오드, 디지털 전압계와 컴퓨터를 도시한다.

두 개의 직교된 IR 편광판(120a, 120b) 사이에 정보가 저장된 기록박막(130)을 넣고 IR 레이저(102)를 조사한다. 이때, 상기 IR 레이저(102)로는 파장이 84nm인 갈륨-비소(Ga/As) 레이저 또는 파장이 633nm인 헬륨-네온(He-Ne)레이저가 이용될 수 있다.

복굴절이 유도된 정보저장 부분의 IR 투과도는 정보기록시 입사된 자외선 편광축이 정보판독장치에 구비된 두 개의 IR편광판(120a, 120b)이 교차된 편광방향에 대하여 45° 일 때 최대가 되며, 반대로 자외선 편광에 노출되지 않은 등방상 부분은 정보판독 장치에 구비된 두 개의 수직한 IR 편광판(120a, 120b)에 의해 광이 차단된다. 따라서, 이들의 차이로부터 발생하는 IR 레이저의 투과도 차이가 포토다이오드(140)에 감지된다. 이때, 포토다이오드(140)는 입사된 빛의 세기를 전압변화로 나타내고, 이것은 디지털 전압계(150)에 숫자로 표시되며, 이것은 다시 컴퓨터(160)를 거쳐 판독된다.

이처럼 아날로그 방식의 정보판독과 마찬가지로 자외선에 노출된 부분과 노출되지 않은 부분의 IR투과도 차이에 의해 정보가 판독되므로, 정보기록시에 일사되는 자외선 편광의 각도를 변화시킴으로써 서로 다른 정보를 동일한 기록층에 여러 번 중첩하여 저장할 수 있다. 즉, 정보기록 매체로 사용된 등방상의 고분자 막막에 자외선 편광을 조사할 경우, 편광에 노출된 고분자 사슬의 광축은 조사된 편광방향에 대하여 수직방향으로 배열된다. 따라서, 정보의 판독시 복굴절(Δn)이 유도되는 막막을 서로 수직한 편광판 사이에 놓고 정보판독을 위해 사용한 IR광의 세기를 측정하면 아래식과 같이 주어진다.

$$\frac{I}{I_0} = \sin^2\left(\frac{\pi d n d}{\lambda}\right) \sin^2(2\theta)$$

여기서 A_n 은 정보 기록박막의 복굴절.

△ : 전교판동시 사용된 IR광의 짜장.

1. 시료를 통과하기 전의 빛의 세기.

1. 시로를 통과한 빛의 세기.

d : 시료의 두께.

θ : 편광판의 축과 자외선 편광에 의해 배향된 고분자 사슬의 광축 사이의 각도를 나타낸다.

다시 말하면, 편광판의 축과 정보기록매질의 광축과의 각도가 45° , 135° , 225° , 315° 일 때, 자외선에 조사되지 않은 부분과 조사된 부분의 IR투과광의 세기는 "0"과 $\sin^2(\pi d \Delta n/\lambda)$ 의 두 값으로 나타낸다. 이를 이용하면, 온상태(on-state) 즉, $\sin^2(\pi d \Delta n/\lambda)$ 와 오프상태(off-state) 즉, 0의 디지털 정보를 매질에 공간적으로 기록 및 검출할 수 있다.

그러므로, 만약 기록박막에 입사되는 자외선 편광의 각도를 임의로 변화시키면, 서로 다른 정보를 동일한 기록층에 중첩하여 저장할 수 있다. 예를 들면, 입사되는 자외선 편광의 각도를 원래 각도에 대하여 1° 변화시키면, 위 식에서 θ는 $(\theta + 1)^\circ$ 로 변하며, 정보판독시에 서로 수직한 편광판의 각도가 $(\theta + 1)^\circ$ 에 대하여 45° , 135° , 225° , 315° 일 때, 신호/잡음비(S/N ratio)가 최대가 된다.

-저장된 정보의 소거 및 재기록-

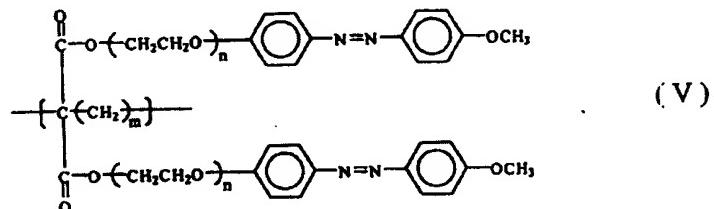
정보가 기록된 기록박막을 사용된 액정고분자의 용융온도(T_g) 이상으로 가열하면, 액정고분자가 등방상으로 균일하게 배향되므로 기록된 정보를 지울 수 있다. 이어서, 정보가 소거된 기록박막을 상온으로 냉각시킨 후, 전술한 정보기록 과정을 반복적으로 수행하여 다시 새로운 정보를 재기록할 수 있다.

이하에서는, 본 발명에서 개시된 정보기록장치를 사용한 경우에 얻어지는 특징들을 몇 가지 실험예를 통

(실험예 1)

본 발명자들에 의해 제조되어, 대한민국특허 제077801호에 개시된 측쇄형 액정고분자를 이용하여 도 1에 도시된 신규의 정보기록장치로 정보를 기록하였다.

먼저, 대한민국특허 제77801호에 개시된 하기 구조식(V)의 측쇄형 액정고분자 단량체로부터 얻어진 폴리알론산에스테르를 1,4-디옥산(1,4-dioxane) 용매에 약 4% 농도로 녹였다. 이 용액을 유리판(2cm x 2cm)위에 3~4방울 떨어뜨린 다음 스피크팅하여 기록박막(약 0.5μm)을 제조한 후, 강압하여 용매를 제거하였다. 이것을 가열판 위에 놓고 사용된 액정고분자의 용융온도(T_g)인 102°C 로 가열시키고 나서, 유리전이온도(T_e) 이하로 냉각시켜 상기 액정고분자가 등방상 상태로 고정된 기록박막을 얻었다.



도 1에 도시된 정보기록장치를 사용하여, 상기 기록박막(18) 위에 미세 패턴이 그려져 있는 표토마스크(16)(선풀 2~50μm)를 올려놓고, Nd-YAG 필스레이저(10)를 반사도가 각각 30%와 4%인 제1반사판(12) 및 제2반사판(14)에 반사시켜, 특정강도의 자외선 편광을 상기 기록박막(18) 상에 조사하였다. 이때, 상기 Nd-YAG 필스레이저(10)는 최대 흡수파장이 365nm이고, 최대 출력강도가 7.37MW/cm²이며, 펄스시간은 6ns이고 빙직경은 1.2mm이며, 반복속도는 10Hz였다. 또한, 자외선의 강도 및 조사시간은 상기 구조식(V)의 폴리알론산에스테르의 경우 각각 80~500W/cm², 1 내지 100번으로 하였다. 이러한 자외선의 강도 및 조사회수는 정보기록 매체로 사용된 고분자의 두께 및 구조에 따라 조절할 수 있다.

그 결과, 수백 내지 수십 나노초에 이르는 매우 빠른 속도로 아날로그 정보를 기록할 수 있었다. 이는 그 결과, 수백 내지 수십 나노초에 이르는 매우 빠른 속도로 아날로그 정보를 기록할 수 있었다. 이는 동일한 액정고분자를 사용한 종래의 대한민국특허 제 77801호에 의해 얻어질 수 있는 최소 정보기록속도인 수십초 보다 훨씬 빠른 것이며, 종래의 미국특허 제5,173,381호에 의해 얻어질 수 있는 최소 정보기록 속도인 1~2초 보다도 빠른 것이다.

또한, 이와 같은 방식으로 저장된 아날로그 정보는 상온에서 1년 이상 매우 안정한 상태를 유지하여 높은 저장안정성을 나타내었다.

한편, 도 5는 폴리알론산에스테르($m=6$, $n=2$)의 정보기록층에 295KW/cm²의 세기를 갖는 필스레이저 자외선 편광을 70회 조사하여 기록한 정보를 광학 편광현미경에 의해 얻는 100배율의 회상으로서, 본 발명에 따른 정보기록장치에 의해 기록된 화상을 해상도 또한 우수함을 알 수 있다.

(실험예 2)

본 실험에는 도 2에 도시된 정보저장장치를 사용한 것 이 외에는 실험예 3과 동일하다.

즉, 기록박막으로서 대한민국특허 제077801호에 개시된 폴리알론산에스테르가 도포된 기록박막(26)을 제조한 후, UV광원으로서 출력강도가 150W인 Xe 아아크 램프(20)를 사용하여, 제1UV편광판(22a), 제2UV필터(24) 및 제2UV편광판(22b)을 차례로 통과한 자외선 편광을 포토마스크(미도사)를 거쳐 상기 기록박막(26) 상에 조사하였다. 이때, 기록박막(26) 상에 조사된 자외선의 최대 흡수파장은 365nm였으며, 세기기는 1~20mW/cm²였다. 자외선을 조사한 후에 상기 기록박막(26)을 상온으로 냉각시켜 미세패턴의 정보가 저장된 필름을 얻었다.

상운에서 매우 안정하였다.

도 6은 도 2에 도시된 정보기록장치를 이용하여 폴리말론산에스테르($m=6$, $n=2$)의 정보기록층에 3.7mW/cm^2 의 세기를 갖는 Xe 램프로 자외선 편광을 22분 동안 조사하여 기록한 정보를 광학 편광 현미경에 의해 염증 25배율의 확산으로서 해설령 또한 매우 우수함을 알 수 있다.

결국, 상기 실험에 1 및 2로부터, 본원 발명에 따른 신규의 아날로그정보 기록장치는 보다 빠른 속도로 정보를 기록할 수 있고, 높은 해상도와 우수한 저장안정성을 확보할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 도 3에 도시된 디지털 정보기록장치를 사용하여 디지털정보를 기록한 경우에도 아날로그 방식의 정보저장에 대한 만족가지로 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

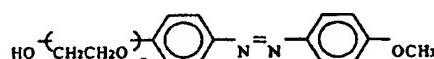
(비교예 1)

비교실험으로서 종래의 액정고분자 물질인 아크릴레이트계 중합체가 도포된 고분자 박막을 제조하여 도입되는 전보기록장치로 아날로그 정보를 기록하고 저장안정성을 측정하였다.

이 크리에이트 게 앤 저다 래체는 한기 구조식 (VI)을 가지며,



여기서 R은 CH_3 이며 R'은



이다. 이러한 아크릴레이트 계 액정단량체(VI)의 합성방법은 다음과 같다.

먼저, 3-구동근 플라스크를 0°C~5°C의 얼음 중탕에 넣고, 질소 분위기 하에서 메타아크릴로일 클로라이드(methacryloyl chloride) 0.40g(0.0038mol)과 메틸렌클로라이드 5mL를 넣고 교반하였다. 전술한 구조식(IV)을 갖는 n=2인 메소겐알콜 1.0g(0.00316mol)과 이미다졸(imidazole) 0.215g(0.00316mol)을 메틸렌클로라이드 20mL에 녹인 용액을 적하侃데기를 통하여 삼기 3-구동근 플라스크에 0.5mL/min의 속도로 메틸렌클로라이드 20mL에 녹인 용액을 적하侃데기를 통하여 삼기 3-구동근 플라스크에 0.5mL/min의 속도로 가한 다음 2시간 동안 교반하고, 6시간 동안 환류, 교반하면서 반응시켰다. 이것을 4회에 걸쳐 증류수로 가한 다음 2시간 동안 교반하고, 6시간 동안 환류, 교반하면서 반응시켰다. 그 결과 얻어진 고체를 소량의 메틸렌클로라이드에 녹인 후, 노르말-헥산(n-hexane)과 에틸 아세테이트(ethyl acetate)의 비가 5:1인 용액을 이용해 칼럼크로마토그래피를 실시하여 순수한 단량체를 얻었다. 이때, 수율은 53%였으며, 용융온도(T_m)는 101°C였다.

한편, 살기 아크릴레이트 앤 저 단량체(VI)로부터 아크릴레이트 중합체를 얻는 방법은 다음과 같다.

유리앰플에 상기 단량체 2.0g(0.0052mol)와 AIBN 0.025g(0.00016mol, 단량체 농도의 3mol%)을 넣은 후, 정제한 THF 13mL를 상기 앰플에 넣었다. 고체 시료가 완전히 녹은 것을 확인한 후, 액체 질소에 넣어 얼리고 진공펌프로 감압하여 용액 속에 들어 있는 산소를 제거하였다(Freeze-Thawing method). 상기 결과물을 녹인 다음 다시 액체 질소에 넣어 얼리고 진공펌프로 감압한 후, 앰플을 밀봉하였다. 이 용액을 70°C로 예열된 오븐 속에서 12시간 동안 라디칼 중합반응시켰다. 중합에 의해 얻어진 진한 노란색의 용액을 150mL의 매탄물에 침전시킨 후, 여과하여 노란색의 아조벤젠 아크릴레이트계 측쇄형 액정고분자를 얻었다. 중합전환률은 76%였으며, 중합체의 점도는 0.12였다. 또한, DSC 열분석기로 측정된 용융온도(T_g) 및 유리점이온도(T_i)는 각각 76°C 및 56°C였다.

상기와 같이 합성한 아크릴레이트계 중합체를 기판 상에 도포하여 기록박막을 제조하고, 도 1에 도시된 장치를 이용하여 실시에 1과 동일한 방식으로 아날로그 방식의 정보를 저장하였다.

그 결과, 저장된 정보는 자발적으로 1시간 이내에 거의 모두 지워져, 정보의 저장안정성이 매우 떨어짐
이후에는 더욱 빠르게 정보가 지워지며, 정보의 재생성은 더욱 어렵게 되는 경향이 나타난다.

이는 본 발명에 사용된 액정고분자로부터 얻어지는 저장안정성이 1년 이상인 것을 고려할 때, 매우 높은 저장안정성이 요구되는 경우에 특히 유용하게 사용될 수 있다.

방언의 히가

상기에 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 신규의 액정고분자를 이용하는 경우에는 고속으로 정보를 기록할 수 있는 뿐만 아니라, 높은 해상도와 우수한 저장안정성을 확보할 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 정보기록장치를 이용하여 광학적 정보를 기록 및 판독하는 경우에도 보다 빠른 속도로 정보를 저장할 수 있으며, 녹음 해상도와 음수한 저작인증성을 확보할 수 있다.

(57) 청구의 벌위

첨구달 1

하기의 구조식(I)을 갖는 신규한 액정단량체의 중합체로 이루어진 것을 특징으로 하는 신규의 열빙성 액정고분자



이때, R은



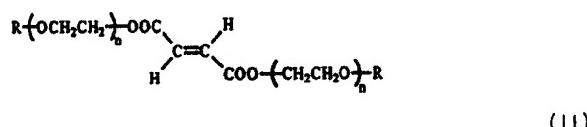
이며, X는 H, OCH₃, CN 또는 알킬 그룹이며, n은 1, 2 또는 3이다.

청구항 2

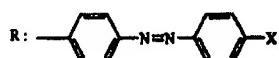
제1항에 있어서, 상기 R그룹의 무게 백분율은 상기 액정단량체 분자량의 48~68%인 것을 특징으로 하는 열방성 액정고분자.

청구항 3

하기의 구조식(I)을 갖는 신규한 액정단량체의 중합체로 이루어진 것을 특징으로 하는 신규의 열방성 액정고분자.



이때, R은



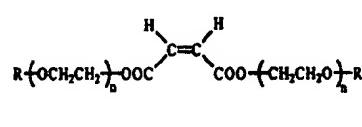
이며, X는 H, OCH₃, CN 또는 알킬 그룹이며, n은 1, 2 또는 3이다.

청구항 4

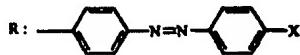
제 3 항에 있어서, 상기 R그룹의 무게 백분율은 상기 액정단량체 분자량의 48~68%인 것을 특징으로 하는 열방성 액정고분자.

청구항 5

하기의 구조식(II)을 갖는 신규한 액정단량체의 중합체로 이루어진 것을 특징으로 하는 신규의 열방성 액정고분자.



이때, R은



이며, X는 H, OCH₃, CN 또는 알킬그룹이며, n은 1, 2 또는 3이다.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 R그룹의 무게 백분율은 상기 액정단량체 분자량의 48~68%인 것을 특징으로 하는 열방성 액정고분자.

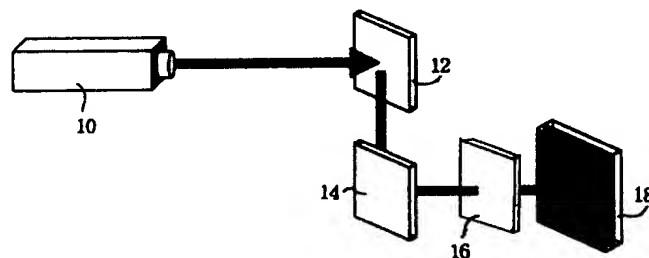
청구항 7

(a) 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 열방성 액정고분자를 유기용매에 녹여 박막을 제조하는 단계;

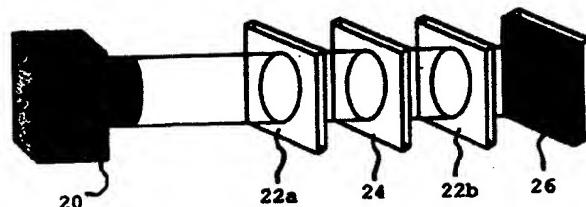
- (b) 상기 박막을 사용된 고분자 고유의 용융온도로 가열하는 단계; 및,
(c) 상기 가열한 박막을 고분자의 유리전이온도(T_g)이하로 냉각시켜 박막 고분자의 등방상태를 고정시키는 단계로 이루어짐을 특징으로 하는 기록박막의 제조방법.

도면

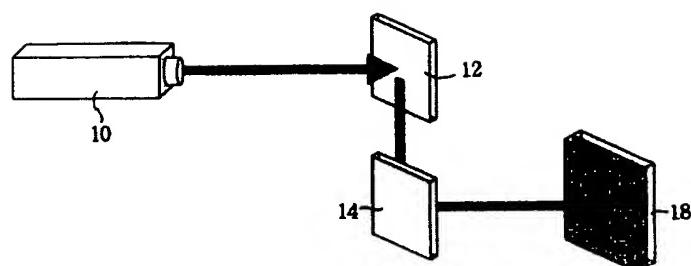
도면1



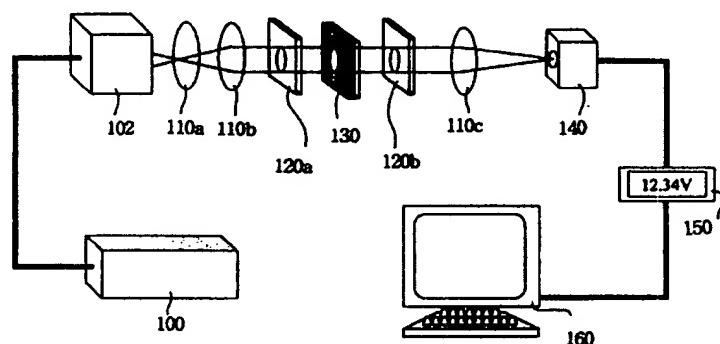
도면2



도면3



도면4



도면5



도면6

